

(19)日本国特許庁 (J P)

2) 公開特許公報 (A)

補正あり

特許出願公開番号

特開平6-55829

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

B 9221-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-160094  
(62)分割の表示 特願昭63-141789の分割  
(22)出願日 昭和63年(1988)6月10日  
(31)優先権主張番号 特願昭62-167808  
(32)優先日 昭62(1987)7月7日  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
(72)発明者 藤田 勝俊  
神奈川県横浜市磯子区水取沢181-12  
(72)発明者 長谷川 隆文  
神奈川県横浜市港南区港南2-24-31  
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 記録シート

(57)【要約】

【目的】高いインク吸収性を有し、かつ、色素の定着が良好で、色濃度の高い記録が可能な、インクジェットプリンタ用の記録シートを得る。

【構成】基材上に、平均粒子直径2~50 $\mu$ m、平均細孔直径8~50nm、細孔容積0.8~2.5cc/gの多孔性シリカ粒子の多孔質層を有し、その上層に、アルミナゾルを乾燥して得られる擬ベーマイト多孔質層を有する記録シート。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、シリカ多孔質層を有し、その上層に、アルミナまたはアルミナ水和物を含有する多孔質層を有する記録シート。

【請求項2】 アルミナまたはアルミナ水和物は、アルミナゾルを乾燥して得られるゲルである請求項1の記録シート。

【請求項3】 アルミナまたはアルミナ水和物は、擬ベーマイトである請求項1または請求項2の記録シート。

【請求項4】 基材が紙である請求項1～3のいずれか1の記録シート。

【請求項5】 シリカとして、平均粒子直径2～50  $\mu$ m、平均細孔直径80～500 Å、細孔容積0.8～2.5 cc/gの多孔性シリカ粒子を含有する請求項1～4のいずれか1の記録シート。

【請求項6】 インクジェットプリンタ用である請求項1～5のいずれか1の記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、記録シート、特に鮮明な色彩を現出し得るインクジェットプリンタ用の記録シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式はフルカラー化や高速化が容易なことから、コンピュータ、ビデオ等のハードコピー、カラー複写機等の分野で急速に普及しつつある。

【0003】 これらの分野で必要とされる要件としては、(1) 解像度が高いこと、(2) 色再現性がよいこと(色階調が十分確保されること)、(3) 高速印字が可能なこと、(4) 保存性がよいこと等が挙げられる。

【0004】 これらを達成するためにハード(プリンタ)、ソフト(被記録材)の両面から改良が加えられてきたが、被記録材の性能がプリンタのそれに遅れをとっている。被記録材が満たすべき要件としては、(1) 個々のインクドットの色濃度が高いこと、(2) インクを速やかに吸収すること、(3) インクドットが適度に拡がること、(4) 実用上十分な強度を有すること等が挙げられる。

【0005】 従来、このような被記録材としては、紙の表面に多孔質のシリカ粒子をポリビニルアルコール等のバインダーとともに塗布し、これにインクを吸収せしめて発色させるようになったものが知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このような被記録材にあっては、インクの吸収が速やかなもの程インクが表面から深部へ滲透して色濃度が低くなり、さらにインクドットが小さくなるため印刷物全体の色濃度が低くなる欠点を有していた。また、かかる欠点を改善するためにインクの吸収帯を多層構造にする試みもなされて

いるが、その効果は未だ十分である。本発明は、被記録材が要する前記4つを満足し、特にインクの吸収速度が早く、色濃度が十分であり、鮮明な画像を得る手段を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、シリカ多孔質層を有し、その上層に、アルミナまたはアルミナ水和物を含有する多孔質層を有する記録シートを提供する。

【0008】 本発明において、アルミナまたはアルミナ水和物は、色素吸着能が20～100 mg/gを有することが好ましい。色素吸着能が前記下限に満たない場合には十分な発色と解像度が得られず、逆に前記上限を超える場合には、もはやそれ以上の効果を期待し得ず、単にコスト高となるのでいずれも好ましくない。

【0009】 ここで色素吸着能は、物質が単位質量あたりに吸着できる色素の重量であり、次のように定義する。常温下100 ccの水中に、平均粒子直径15  $\mu$ mの被測定物の粉体1 gを投入し、攪拌下にこれに色素(Food Black 2)を2重量%含む水溶液を1 cc/分の割合で滴下する。最初は粉体に色素が吸着されるので液体部分は着色しないが、滴下された色素の量が粉体の色素吸着量を超えると、液が着色する。液が着色し始める時まで滴下された色素量をもって、その粉体中に吸着された色素量として、色素吸着量(mg/g)を求め

る。

【0010】 アルミナまたはアルミナ水和物としては、半径30～100 Åを有する細孔容積の和が0.2～1.5 cc/gを有する多孔質のアルミニウム酸化物やその含水物が挙げられる。細孔物性の測定手段としては、アルミナまたはアルミナ水和物の乾燥固形分が有する細孔の分布を、窒素吸着法(定流量法)により、例えばオミクロンテクノロジー社製オムニソープ100を使用して測定することができる。そして、半径30～100 Åを有する細孔容積の和が、0.2～1.5 cc/gである場合はさらに好ましい。

【0011】 アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶質または非晶質のいずれでもよく、その形態としては不定形粒子、球状粒子等適宜な形態を用いることができる。アルミナゾルを用い、これを乾燥することによって得られるゲル状物は、特に好適である。

【0012】 このような具体例として擬ベーマイトが挙げられ、これは本発明に用いられる物質として最適である。

【0013】 シリカとしては、平均粒子直径が2～50  $\mu$ m、平均細孔直径80～500 Å、細孔容積0.8～2.5 cc/g程度の多孔性シリカ粒子を使用するのが好ましい。シリカは、20重量%以下のボリア、マグネシア、ジルコニア、チタニア等を含有するものであってもよい。

【0014】 本発明において、シリカ多孔質層を紙等の

基材表面に設けるためには、シリカ多孔質層の混合物を調製して、基材上に塗布する方法を採用するのが好ましい。かかるバインダーとしては、主としてポリビニルアルコールが好ましく用いられるが、この他カチオン変成、アニオン変成、シラノール変成等の各種変成ポリビニルアルコール、デンプン誘導体およびその変成体、セルロース誘導体、スチレン-マレイン酸共重合体等を適宜単独あるいは混合して使用することができる。塗布手段としては、例えばエアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、グラビアコーター、サイズプレス等各種の方法を採用し得る。

【0015】シリカ多孔質層は、平均粒径の異なる多孔性シリカ粒子を多層に形成したものを使用することができる。この場合、下層に平均粒子直径の大きな多孔性シリカ粒子の層を形成し、それより平均粒子直径の小さな多孔性シリカ粒子の層を上層に形成するのが好ましい。上層を形成するシリカ粒子の平均粒子直径(A)と下層を形成するそれ(B)との比A/Bが0.05~0.6を採用するのが好ましい。また、上層のシリカ粒子の平均粒子直径が1~20μm、下層のシリカ粒子の平均粒子直径が2~50μmを採用するのが好ましい。

【0016】このようにして形成されたシリカ多孔質層の上には、アルミナまたはアルミナ水和物の層が設けられる。この層も、シリカ多孔質層と同様に、アルミナまたはアルミナ水和物を適宜バインダーと混合して塗布することにより形成するのが好ましい。特に、凝ベーマイトのゾルを調製し、かかるゾルを適当な厚さに塗布した後、ゲル化せしめるのが最も好ましい態様である。バインダーおよび塗布方法については、シリカ多孔質層の場

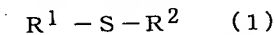
合同様なものを使用することができる。

【0017】アルミナはアルミナ水和物の使用量は、シリカに対して5~50重量%程度を採用するのが適当である。使用量が前記下限に満たない場合には本発明の目的を十分達成し得ず、逆に前記上限を超える場合にはインクの吸収速度が遅くなり、紙等の基材が吸湿して変形するおそれがあるのでいずれも好ましくない。

【0018】本発明の記録用シートに記録するためのインクとしては、例えば直接染料、酸性染料、食品用色素等が好適に用いられる。

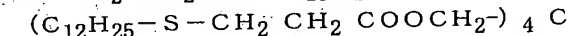
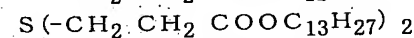
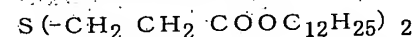
【0019】アゾ基を有する黒色染料を含むインクを用いて印刷を行うと、短期間のうちに黒色が茶色に変色する現象が生じる。この場合には、特定のチオエーテル系の酸化防止剤を予め記録媒体中に存在せしめておくことにより変色が防止できる。

【0020】このようなチオエーテル系の酸化防止剤としては、下記一般式(1)によって示されるチオエーテル構造を分子中に1個以上有するチオエーテル系化合物が用いられる。



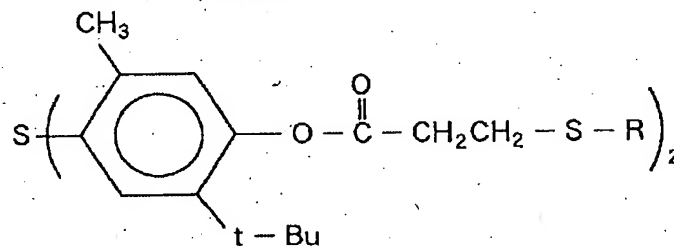
(ただしR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>はS原子の隣接原子が、アルキル基またはフェニル基である原子団で、さらに置換基を有するものも含む)

【0021】このような化合物の具体例としては次のような化合物が挙げられる。



【0022】

【化1】



R: 炭素数12~14のアルキル基

【0023】このような酸化防止剤は、特にC.I. Food Black 2と呼ばれるアゾ系黒色インクに対する茶変色を効果的に防止し得る。酸化防止剤の使用量は、多孔質層に対し、5~50重量%、好ましくは15~30重量%が採用される。

【0024】

【実施例】以下の実施例および比較例の諸物性は次のように測定した。

【0025】色濃度: キヤノン社製カラービデオプリンターRP601を用い、イエロー、マゼンタ、シアンのパ

タ印字を行い、サクラ社製PDA-45反射濃度計を用いて測定した。

【0026】解像度: シャープ社製カラーイメージプリンターIO-720を用い、1色打ちから4色打ちまでのパターンを印字し、その中の白ぬき部分の抜け具合に応じ、0~8(0.5間隔)の17段階評価で見た。

【0027】吸インク速度: IO-720を用いて4色打ちを行い、印字後表面から光沢が消えるまでの時間を測定した。

【0028】コート層強度: JIS K5400による

鉛筆硬度に準ずる。ただし、荷重  $1 \text{ kg}$  を  $300 \text{ g}$  に変更した。

【0029】耐水性：水道流水に10分間さらした後の画像のにじみの有無による。

#### 【0030】実施例1

平均粒子直径  $22 \mu\text{m}$ 、平均細孔直径  $150 \text{ \AA}$ 、細孔容積  $1.6 \text{ cc/g}$  の球状シリカ粒子、バインダーとしてポリビニルアルコール ( $22 \mu\text{m}$  球状シリカ粒子に対して40重量%) とを混合し、パーコーターにより上質紙上に  $25 \text{ g/m}^2$  の割合で塗布してベース紙とした。このベース紙のシリカ粒子塗布面上にさらに、平均粒子径  $6 \mu\text{m}$ 、平均細孔直径  $150 \text{ \AA}$ 、細孔容積  $1.6 \text{ cc/g}$  の球状シリカ粒子とポリビニルアルコール ( $6 \mu\text{m}$  球状シリカ粒子に対し70重量%) の混合物を  $8 \text{ g/m}^2$  の割合で塗布した。

【0031】この多孔性シリカ層の上に、固形分濃度7重量%のアルミナゾル（触媒化成社製AS-3、擬ペーマイト）10重量部とポリビニルアルコール1重量部との混合物を、パーコーターで  $8 \text{ g/m}^2$  の割合で塗布した。そして、 $125^\circ\text{C}$  で1分間乾燥した。これを用いた印刷特性は表1のごとくであった。

#### 【0032】実施例2

透明なOHP用シート（上ゼロックスオフィスサプライ社製、JE-001）に、部分ケン化したポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA217）を塗布し、この上に固形分濃度30重量%のシリカゾル（触媒化成社製、カタロイドSI-350）5重量部およびポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）10重量%水溶液1重量部の混合物を、 $16 \text{ g/m}^2$  の割合で塗布した。さらに吸着能  $70 \text{ mg/g}$  を有する固形分濃度10重量%のアルミナゾル（日産化学社製、100）10重量部と、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）10重量%水溶液1重量部の混合物を、パーコーターで  $8 \text{ g/m}^2$  の割合で塗布し、乾燥せしめた。これを用いた印刷特性は表1のごとくであった。また、OHP用シートとしての透光性は損われていなかった。

#### 【0033】比較例

実施例1で作製したベース紙を用いた印刷特性は表1のごとくであった。

#### 【0034】

【表1】

	色濃度	解像度	吸インク速度	コート層強度	耐水性
実施例1	3.05	5.5	測定限界以下	3H	◎
実施例2	—	6.0	0.3秒	2H	◎
比較例	2.60	4.0	0.5秒	2B	×

#### 【0035】

【発明の効果】本発明の記録シートは、高いインク吸収性を有し、かつ、色素の定着が良好で、色濃度の高い記録物が得られる。特に、インクジェットプリンタ用の記録シートとして好適に使用することができる。

30 録シートとして好適に使用することができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成8年(1996)10月8日

【公開番号】特開平6-55829

【公開日】平成6年(1994)3月1日

【年通号数】公開特許公報6-559

【出願番号】特願平5-160094

【国際特許分類第6版】

B41M 5/00

【FI】

B41M 5/00

B 8808-2H

【手続補正書】

【提出日】平成7年5月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、シリカ多孔質層を有し、その上層に、アルミナまたはアルミナ水和物を含有する多孔質層を有する記録シート。

【請求項2】アルミナまたはアルミナ水和物は、アルミ

ナゾルを乾燥して得られるゲルである請求項1の記録シート。

【請求項3】基材が紙である請求項1または2の記録シート。

【請求項4】シリカとして、平均粒子直径2～5.0  $\mu$ m、平均細孔直径80～500 Å、細孔容積0.8～2.5 cc/gの多孔性シリカ粒子を含有する請求項1～3のいずれか1の記録シート。

【請求項5】インクジェットプリンタ用である請求項1～4のいずれか1の記録シート。